

# ⑩日本国特許庁(JP)

## 面特許出願公開

#### 昭62-149984 ⑩公開特許公報(A)

@Int.Cl.4	識別記号	庁内整理番号		₩公開	昭和62年(198	37)7月3日
D 06 M 15/693 B 29 D 30/40 C 08 J 5/06 D 06 M 11/00	CEQ	6768-4L 8117-4F 7206-4F B-8521-4L	審査請求	未請求	発明の数 2	(全10頁)

接着性に優れたゴム補強用炭素繊維コード及びその製造法 69発明の名称

> 類 昭60-289307 ②特

昭60(1985)12月24日 22出

三島市初音台16-10 Ш 婧 何発 明者 小 静岡県駿東郡長泉町上土狩234 丸 和 宏 明.者 勿発 市 平塚市髙村203-11-101 眀 高 楯 四番 平塚市中原3-19-7 雄 明 者 鉿 木 康 79発 東京都中央区日本橋3丁目3番9号 東邦レーヨン株式会社 願 19出 東京都港区新橋5丁目36番11号

横浜ゴム株式会社 றய 頭 理 弁理士 土居 OHE.

発明の名称

1 . 発名の名称

接着性に優れたゴム補強用炭素繊維コード及 びその製造法

- 2. 特許請求の範囲
- (1)(銅)《ニッケル、亜鉛又はコパルトを、炭素 . 職雑と前記纲等の合計量に対し 0.1~10重量 %、及び、レソルシンホルムアルデヒド 縮合 ・物とゴムラッテクスとの混合物を炭素繊維重 に対し10~70重最%を付着したゴム補強用炭 素繊維コード。
- (2)銅、ニッケル、亜鉛若しくはコパルト又は 前記鋼等の化合物、及び、レゾルシンホルム アルデヒド新合物とゴムラテックスとの混合 物(以下該組合物をRFLという)を含む水 分散被に炭素繊維束を授渡し、或いは、まず 飼、ニッケル、亜鉛若しくはコパルト又は前 記銅等の化合物を含む水性被(第 1招)に、 次いでRFLを含む水分散液(第 2沿)に炭

素繊維束を浸漬して、液と炭素繊維束との即 に直旋電流を通すことを特徴とするゴム補強 用炭素繊維コードの製造法。

- (3) 鋼、ニッケル、亜鉛若しくはコバルト又は 前記網等の化合物、及びRFLを含む水分散 彼を陽框とし炭索繊維束を陰極とすることを 特徴とする特許請求の範囲(2)項記載の製
- (4)第 1俗において炭素繊維束を陰極とし、第 2 俗において炭素糖難束を腐板とすることを 特徴とする特許請求の範囲(2)項記載の製
- 3. 発明の詳額な説明
- (技術分野)

本発明は、炭素繊維束に飼等とRFしを付 したゴム補強用炭素繊維コード及びその製造法 に関するものである。

(従来技術)

狭義の炭素職権及び炭素含有量80~95重量%の

- 2 -

世界質職雑を含めて皮素繊維と 称する)は、 高い出強度、比弾性率を有していることから、 長職難、短機能の形で複合されて使用されてい る。特に、RFL、即ち、レゾルシンホルムア ルデヒド縮合物とゴムラテックスとの混合物を 被類材として付替させた炭素繊維コードは、ゴムの補強材として、タイヤ、ベルトなどの工業 材の分野に用途が拡がる傾向にある。

しかしながら、RFLを被覆した炭素繊維は、 ゴムとの接着性がRFLを被覆しない場合に比 べ向上しているものの、充分微足のいく接着性 は得られていない状況にある。

一般に、RFLの被覆方法としては、例えば、 機雑束を被覆材の水分散液に投資するか、ある いは、水分散液をスプレーするなどの方法が採 用されている。

しかしながら炭素繊維の太さが、過常15ミクロン以下~ 1ミクロンであるのに対し、R F にの粒径は 5~ 0.1ミクロンであることや、炭素繊維自体が、R F にとなじみが弱いことのため

- 3 **-**

本発明は、網、ニッケル、亜鉛又はコバルトを、炭素繊維と前記網等の合計量に対し 0.1~10重量%、及び、レゾルシンホルムアルデヒド縮合物とゴムラテックスとの混合物を炭素繊維盤に対し10~70重量%付着したゴム前強肝炭素繊維コードである。

本発明における炭素繊維束は、アクリロニトリルを主成分とする公知の重合体線維を空気中 2 00~ 300℃にて 0.1~ 100分間酸化処理したの 

#### (発明の目的)

本発明者らは、上記のごとき欠点を有しないゴム補強用コードとその製造法につき検討した結果、本発明に至ったものである。

本発明は、RFLの水分散液を用いて、炭素繊維束内部に含数し、構成される単繊維にRFLを充分に付与したコード及びその製造法を提供しようとするものである。

また、本発明の目的は、RFLと単脳報の接着力とコードとゴムとの接象性を高めたコード及びその製造法を提供することである。

(発明の構成及び作用)

- 4 -

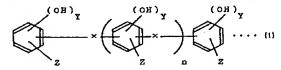
5、 密系ガス又は不哲性ガス中 600~3000℃で焼成して得られる公知の炭素繊維の束であり、また、石油又は石炭のピッチを繊維状となし不助化処理したのち 600~3000℃で寝塔、アルゴン、ヘリウム等の雰囲気中で焼成して初られる公知の炭素はの東である。このものは、炭素含する単繊維の 100~ 100,000本から構成された繊維束である。特に好ましいものは、体験智気抵抗値10°~10°° Q Cmを有し、強度100kgf/mm²以上、弾性率10×10°kg ( /mm²以上の繊維束である。

本発明におけるRFLは、レゾルシンホルマリン初期給合物とゴムラテックスの混合水分依被の形で使用され、この集合、レゾルシンホルマリン初期総合物とゴムラテックスの駐風比を5/100~30/100とし、且つレゾルシンとホルマリンのモル比を 1/0.5~ 1/3としたものが好ましい。

また、ゴムラテックスは、スチレン・ブタジェ

ン共 重合ラテックス、ピニルピリジン・スチン・フタジエン共 節合 ラテックス、 天 然 ゴン・ス ガー ロー・リン・ス ガー・ファックス、 クロロブ レンゴムラテックス マーリックス の 対 に 応 で 特 な 又 は 併用 し て 使 用 す る。 こ れ ら の 中 で 特 企 に ル ピリ ジン・ス を 用 い ること が 好ま しい。

さらに、本発明において、前記RFLの他に、 下記一般式(1)で表わされる化合物とアルデ ヒド類の縮合物とゴムラテックスの混合被を単 独又はRFLと併用して用いることもできる。



ここで

X:メチレン基、-S<sub>m</sub>-(S:硫黄、ロ / 1

, ~ 8の整数)、若しくは酸素原子

Y: 1又は 2の整数

- 7 -

R F L の付着量は、炭素繊維量に対し10~70類 量%である。10重量%未満の場合、ゴムと炭素 繊維束の接着性が低下し、また、70重量%組の 場合、炭素繊維コードが硬くなりコードの取扱 性が劣る傾向となる。

炭素繊維束を浴に浸漉して回分的又は避続的に ローラーを介して処理されるが、繊維束内部へ Z:水素原子、ハロゲン原子、アルキル&、 アリル基、アリルオキシ基、アルコキシ 様

n : 0~15

以下、銅又は銅化合物の場合を例として説明するが、説明事項は、事柄の性質に反さない限り、他のニッケル等の場合についても回様に選用できる。

本発明において、網は、水溶性の銅化合物、 例えば、硫酸類、塩化銅、硝酸銅、銅アンモニ ア銷体など水に溶解性を有する化合物である。 炭素繊維束への銅又は銅化合物及びRFLの付 智は、 1裕にて行なう方式( 1裕方式という) と 2俗を用いて行なう方式( 2裕方式という) のいずれかが用いられる。

網の付着機は、炭素繊維と網の合計機に対して 0.1~10重量%である。 0.1更最%未満の場合、 炭素繊維束とRFLの接着性が低下し、また、 10重量組の場合、RFLとゴムとの接着性が低 下する傾向にある。

**-8** -

の今後を高めるため、また、効率的に処理する ためには、連続的に処理することが望ましい。 電流を該繊維束と浴の間で効率的に過すことが、 **炭素粘維束内部への含度性を高めるうえで好ま** しく、そのためには、裕と繊維束の間でのみ饱 統が通る構造の設備を用いることが望ましい。 第1回は木発明において用いられる装置の一例 を示す概念図である。第1図において 1は報頼 東、 2は電気的に絶縁された処理裕、 3は電極 である。電極は、網などの金属材、炭素材の板 材、棒状、ネット状などの形状をしたものが使 用される。 4、 5、 6、 7はローラーで、その うち 4、 7の各ローラーは回転可能な過電用電 極ローラーであり、金属、カーポン材などの導 包材にて作られる。 5、 6の各ローラーは電気 的に絶縁されている回転可能なガイドローラー で、 8、 9は夫々供給ローラーと引取ローラー である。10は銅又は銅化合物、及び、RFLを 含む水分散被を示す。

2裕方式にて朝とRFLを付着する 合、観又

-10-

は頃化合物の俗(第 1裕)の設度 1~100g/ &、 協度 5~50℃とし、浸渍時間 1~40秒として、 繊維束を陰極とし俗を隔極として 1ポルト好ま しくは10ポルト以上で電流密度 0.1~ 5A/ m <sup>3</sup> の条件にて返館して行なう。

-11-

### (実施例及び比較例)

以下、本発明について実施例を挙げ、比較例 も示して更に詳しく説明する。例中、特に、事 柄の性質に反さない限り、「%」、「部」は重 量を意味する。

下記例において炭素繊維との接着力は、下記要額の引抜テスト、2プライ到館テストにより、また、炭素繊維の屈曲疲労性は、下配要額の配曲疲労テストにより測定した。

#### 引抜テスト

下記表1に示す組成の未加硫ゴム配合物に炭

ましい。この 2桁方式の場合、用いる装配の一 例を概念図で第2図に示す。

第2回において、11は銅化合物液であり、12は RFL水分散液である。他の番号は第1回と何 じである。

1沿方式及び 2沿方式において、通電処理している際の炭素繊維束における張力は繊維束がたるまない程度の範囲が適当であり、通常10~100mg / d が採用される。

以上のごとくして切た例とRFLの付替した炭 素繊維束は、通常、被覆材が反応又は分解しな い腹度以下にて水を除去し乾燥する。

一般には、80~ 150℃にて 1~10分乾燥する。 次いで 200~ 240℃にて 1~ 3分間熱処理を行 なう。通知によって、選択的に付着する傾向が あるので、付着した網やRFLの割合をみなが ら、宿の和成を調整して付着させる。

#### (発明の効果)

木発明の方法は、炭素繊維束を被覆材の被に 浸漬している間に過剰して、銀気的に被覆材の

- 12-

紫繊維コードをコード長さ 8mm で埋込み、 150 でで 30分間加硫したものについて、加硫ゴムか にコードを引抜く力を測定する引抜テストで接 発力を求めた。

#### 2 プライ剥艇テスト

下記表1に示す未加額ゴム配合物の幅25mm、長さ200mm、厚さ 1.0mmのゴムシートの扱為層に、コード20本をゴムシートの投手方向に平行に対
ペ、その上を上記のゴムシートで報いいの長手ででは、の上に同様にコード20本をゴムシートで程う、いわゆる2プライ構造のゴムノコードノブムの積層体を作製し、30kg/cm²の加圧下で 150℃で30分面加轨後、コードの接着カを求め、また、剥離界面の状態を観察した。

- 1 4 -

屈曲疲労テスト

コードのゴム中での国曲数労性を測定するために、コードをゴムに埋め込み、一定のストロークで国曲する、いわゆるディマチャー型原曲数労試験を実施した。

ゴムは表1に示す配合ゴムを用いた。

ディマチャー型屈曲疲労試験を行なったゴムブロックは、福 25.4mm、長さ 76.2mm、厚さ 6.35mm で、この中にコード 3本を 8.35mm 周隔でゴムブロックの長手方向に埋め込み、 148℃で30分間加続することで準備した。

このゴムプロックをストローク30mmで10万回 屈曲させた後、ゴムプロックを3等分し、コード入りゴムプロックを採取し、このコード入り ゴムプロックを引張りスピード300mm / 分、チャック関距離30mmで引張り、屈曲後の引張ささ を求め、未疲労時の引張強さに対する100分率 を求めることで、コードの屈曲疲労性を求めた。

-15-

密皮、処理時間を表 2のごとく変化させた条件下、炭素繊維束を陰極とし、表 3のごとく 調製したRFLの25%遺度のものと、酢酸明をそれぞれ 0.1g / &、5g/ &、50g / &、130g/ & の遺度の 4種類変えたものとの各混合被を用いて、混合被を陽極として通電処理し、引続いて120℃で 3分間乾燥し、次いで 230℃に 2分間熱処理して、網とRFLの付着したコードを得た。尚、この処理の間は張力を50mg / d とした。

将られた炭素繊維コードにつき、引抜力、2プライ列能力、屈曲疲労強力保持率を測定したところ、表2のごとき結果であって、本発明の範囲の場合、優れたゴムとの接着性、疲労抵抗性を示した。

丧	1	ゴ	4	<b>R</b>	_台_

天然ゴム	RSS# 3	100台
班 約	萆 .	5 台
ステアリ	ン酸	2 8
カーポン	ブラック(GPF)	5 O A
老化防止	削米 1	1 £
アロマチ	ック抽	7 8
磁 黄	5.0	2.25
加硫促进	· 刺 D M ≠ 2	1.8

(注)

\* 1 サントフレックス13 (三菱モンサント 社盟)

\* 2 ジベンソチアジルジスルフィド 実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 ~ 2

アクリロニトリル系配合体繊維から何た炭素 繊維束(炭素含量 95.5%、体積電気抵抗値 1.5 × 10<sup>-1</sup> Ω cm、単繊維直径 7μm、構成本数 30 00本、強さ 380kg f / m m<sup>2</sup> 、弾性率 24× 10<sup>1</sup> kg f / mm<sup>2</sup> )を飾 1 図に示した浴長 1m、幅 0.3m、 設造長 0.3m である装置によって、電圧、電流

-16-

		大素繊維	東 処 1	<b>Q</b>	付 着	景	数	素 戡 雜	コード	
	辉 圧	電波密度	処理時間	処理時間 酢酸網濃度		RFL	引抜力	2プライ刺	屈此疲労強力	
	(ポルト)	(A/B 1)	(19)	(9/2)	(%)	(%)	(kg)	離力(kg)	保持率(%)	
比較例1	5	0,5	5	0.1	( 0.01 )	25	16,2	20.3	71	
実施例1	5	0.9	5	5,0	0.8	26	18.3	21.8	81	
実施例 2	5	1,0	5	50,0	7.3	27	17.0	24.1	85	
比較例2	5	1,1	5	130.0	(15.8)	28	15.8	24.2	74	

(注):()内の散樹は本発明の範囲外である。

-18-

### 表 3 RFL配合

軟 水	1	387.6四	
水酸化ナ	・トリウム(10%水溶剤	夜) 6.3部	
レソルシ	ン	23.1部	
ホルマリ	ン (37%)	25.6部	
ニポール	2518FS (40%) *	1 543.5部	
アンモニ	ア水(28%)	13.988	
	8†	1000.0部	
(注)			

\* 1 ビニルビリジン・スチレン・ブタジエン 共価合ゴムラテックス(日本ゼオン社製) 実施例3~4及び比較例3~4

実施例1で用いた炭素繊維束を第2回に示した前 1裕(谷長1a、幅 0.3m 、 提復長 0.3m )及び第 2裕(谷長1a、幅 0.3m 、 提復長 0.3m )を飾えた装置によって、程圧、電疾密度、処理時間、節 1浴の酢酸銅線度を表 4のごとくし、第 2裕のRFL水分散被(組成は表 3)の濃度を25%として、第 1浴では炭素繊維束を隔極、浴を陰極とし、第 2裕では、炭素繊維束を隔極、

- 19 -

表 4

		奺	斯場	雑 束	如理	条件		付着	册	<b>以</b>	光 戦 軽	コード
	व्य	圧	at t	女田(佐	処理	時間	計數網額度	桶	RFL	引抜力	2プライ	屈曲疲労
	(R)	<b>レト</b> )	(A)	/B 2 )	(\$	少)	(0/2)	(%)	(%)	(kg)	到難力	強力保持率
	第1裕	第2浴	第1浴	第2裕	2011份	第2裕	第1裕				(kg)	(%)
比較例3	5	5	0.9	0.5	5	5	0, 1	( 0.03 )	25	18,5	20.5	76.9
実施例3	5	. 5	1.0	0.5	5	5	5.0	1,2	25	18.4	21.9	85.3
实施例4	5	5	1.0	0.5	5	5	50.0	8.5	26	17.3	26.3	86.2
比較例4	5	5	1,1	0.5	5	5	130.0	(16,3)	26	16,3	26.8	75.4

(柱):()内の数値は木発明の範囲外である。

-21-

## 4. 図面の簡単な説明

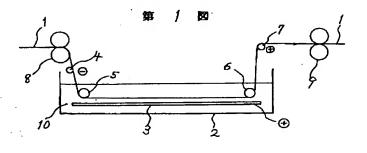
第1 図及び第2 図は本発明の実施に際し使用される装置の概念図を示したものであり、第1 図は一裕処理、第2 図は処理の 1 例を示したものである。

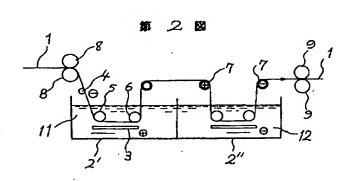
1: 繊維束、 2: 処理裕、 2°: 第1 裕、 2°: 第2 裕、 3: 電板、 4、 7: 通町用電板ローラー、 5、 6: ガイドローラー、 8: 供給ローラー、 9: 引取ローラー、10: 処理被、11: 網化合物液、12: RFL水分散液

第3因は2プライ剥離テストに用いる試料の 形状を示す説明因である。

a …ゴム酸、b …コード層。

特許出願人 東邦レーヨン神式会社 同 上 横浜ゴム株式会社 代理人弁理士 土 居 三 郎





#### 手 烧 摊 正 期

昭和61年12月5日

#### 特許庁長官 製

- 1. 事件の表示 昭和60年特許顧第289307号
- 発明の名称 接着性に優れたゴム補強用検索繊維コード及びその製造法
- 3. 補正をする者 〒 103
   事件との関係 特許出類人
   居 所 東京都中央区日本標三丁目3番9号
   名 称(309)東邦レーヨン株式会社 (他1名) 代表者 鏡 紅 啓 粛
- 4. 代 理 人 〒 105 住 所 東京都路区西新棋一丁目 1 0番8号
  - 住所 東京都路区西新株一丁目10新8月 第2森ビル 3階 303月 氏名(8467)弁理士 土 居 三 郎 (電話 501-3677番)
- 5. 補正命令の日付 (自発)
- 6. 補正の対象 明和協の特許請求の範囲、発明の詳和な説 明及び図面(第 1図および第 2図のみ)
- 下 **能** 7. 補正の内容 <del>別紙</del>のとおり





## 22

- (1) 明細書第 1~ 2頁の特許需求の範囲を(別紙-1)のとおり訂正する。
- (2) 明報書第18段「表2」を(別紙~2)のと おり訂正する。
- (3) 明報售第21頁「表4」を(別紙-3)のと おり訂正する。 、別途(国力)
- (4) 第 1図および第 2図を<sup>V</sup><del>(別額-4)</del>のとおり訂正する。

以上

## (別紙-1)

- 2. 特許請求の範囲
- (1) 網、ニッケル、亜鉛又はコバルトを、炭素 機能と前記鋼等の合計圏に対し 0.1~10重量 %、及び、レゾルシンホルムアルデヒド縮合 物とゴムラ<u>テッ</u>クスとの混合物を炭素観整量 に対し10~70重量%を付着したゴム補強用炭 素繊難コード。
- (3) 額、ニッケル、亜鉛若しくはコパルト又は

的記解等の化合物、及びRFLを含む水分飲欲を隔板とし炭緊繊維束を徴板とすることを特徴とする特許請求の範囲(2)項記載の製造法。

(4) 第 1名において炭素繊維束を陰極とし、第 2俗において炭素繊維束を隠極とすることを 特徴とする特許請求の範囲(2)項記載の製 造法。

[别故-2]

表 2

	E	京	東奶豆	P	付 着		世 素 概 報 コード			
	1983 圧	超級密度	知即時間	計酸解遺皮	桐	RFL	引抜力	2プライ剝艇 カ	<b>回曲疲勞強力</b>	
	(ポルト)	(A/m")	(19)	(9 / 2)	(%)	(%)	(kg/8mm )	(kg/25mm)	保持率 (%)	
比較例1	5	0.5	5	0,1	( 0,01 )	25	16.2	20.3	71	
实施例1	5	0,9	5	5.0	0.8	26	18.3	21.8	81	
实施例2	5	1,0	5	50.0	7.3	27	17.0	24.1	85	
比較例2	5	1.1	5	130.0	(15.8)	28	15.6	24.2	74	

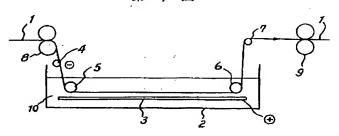
(注):()内の数値は本発明の範囲外である。

安 4

		炭	梁 琳	雑 束	処 理	条 件		付發	费	炭 衆 観	推 コ ー	۴
	12	Æ		社会政	処理		計酸網徵位	網.	RFL	引抜力	2プライ	配曲般労
		レト)	(A)	(a 1 )	(8	<u> </u>	(0/2)	(%)	(%)	(kg/8mm)	刺紅力	效力保持率
	第1裕	第2裕	第1俗	第2裕	第1裕	第2裕	第1份				(kg/25mm)	(%)
比較例3	5	. 5	0.9	0,5	5	5	0.1	( 0.03 )	25	16,5	20,5	76.9
突施例3	5	5	1.0	0.5	5	5	5.0	1.2	25	18.4	21.9	85.3
実施例4	5	5	1,0	0,5	5	5	50.0	8,5	26	17.3	26.3	86.2
比較例4	5	5	1.1	0.5	5	5	130.0	(16.3)	26	16,3	26.8	75.4

(柱): ( )内の数値は本発明の範囲外である。

第 1 図



第 2 図

